

⑫ 公開特許公報(A) 平1-227418

⑤ Int. Cl.⁴

H 01 G 9/00

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

7924-5E

④ 公開 平成1年(1989)9月11日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑥ 発明の名称 電気二重層コンデンサ

⑦ 特 願 昭63-52691

⑧ 出 願 昭63(1988)3月8日

⑨ 発 明 者 清 水 明 彦 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内
 ⑩ 発 明 者 齋 藤 博 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内
 ⑪ 発 明 者 原 田 延 幸 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内
 ⑫ 発 明 者 青 嶋 良 幸 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内
 ⑬ 出 願 人 太陽誘電株式会社 東京都台東区上野6丁目16番20号
 ⑭ 代 理 人 弁理士 佐 野 忠

明 細 書

1. 発明の名称

電気二重層コンデンサ

2. 特許請求の範囲

(1) 非電子伝導性かつイオン透過性の多孔質セバレータと、該多孔質セバレータの少なくとも一方の側に設けられる分極性電極とからなる構成体の両側に導電性集電電極を有する電気二重層コンデンサにおいて、上記構成体の少なくとも陽極側の集電電極と分極性電極の間に導電性金属酸化物にドナー不純物を添加した導電性膜を有することを特徴とする電気二重層コンデンサ。

(2) ドナー不純物はフッ素及びアンチモンの少なくとも一方であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電気二重層コンデンサ。

(3) 導電性金属酸化物が酸化錫(SnO_2)であって、この酸化錫(SnO_2)に対してフッ素(F)を錫(Sn)とフッ素(F)の合計($\text{Sn} + \text{F}$)に対して1~83 at%含有させたことを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の電気二重層コンデンサ。

(4) 導電性金属酸化物が酸化錫(SnO_2)であって、この酸化錫(SnO_2)に対してアンチモン(Sb)を錫(Sn)とアンチモン(Sb)の合計に対して0.1~5 at%含有させたことを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の電気二重層コンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電気二重層コンデンサに係り、詳しくは分極性電極と集電電極の間に設けられる導電性膜を改善したものに関する。

〔従来の技術〕

電気二重層コンデンサは、従来のコンデンサに比較して単位体積当たり数千倍にも及び静電容量を持っているため、コンデンサと電池の両方の機能を有することかでき、例えば後者よりの応用例としてバックアップ用電源に用いられている。

電気二重層コンデンサは、例えば第4図に示すように、非電子伝導性かつイオン透過性の多孔質セバレータaを介して活性炭等からなる層に電解液を含浸させた1対の分極性電極b、b'を設け、

これらのそれぞれの分極性電極に電子伝導性かつイオン不透過性の導電性集電電極c、c'を設けて基本セルを構成し、この基本セルを絶縁体d、d'により封止した構造を有するものである。

このような電気二重層コンデンサのセル抵抗は、充電時間の速さや放電電流の取り出せる大きさに関係し、抵抗値の小さいほど良い。

この抵抗値を小さくするためには、集電電極と分極性電極の電気的接続を良くしなければならないが、一方、集電電極が電解液に溶出すると分極性電極と電解液で決定される電気化学的に安定な電位領域を有効に利用できないことになる。

このような観点から、一般的な金属材料のアルミニウムやステンレスチールは高耐電圧用の電気二重層コンデンサの集電電極としては好ましいとは言えない。

そこで、特開昭60—182123号公報に記載されているように、金属集電体基材に酸化錫の如き導電性金属酸化物を被覆した集電体と、活性炭よりなる分極性電極を接続し、分極性電極に電解液を含

浸させた電気二重層コンデンサが提案されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、導電性金属酸化物として使用されている酸化錫(SnO_2)は電気伝導度が良くなく、高温環境下において抵抗値が増大することがあり、また、分極性電極との接触抵抗も低いとは言えないため、電気二重層コンデンサの内部抵抗も小さくないという問題点を有する。

本発明の目的は、集電電極と分極性電極の間に設けられる導電性膜を電気伝導度が高く、接触抵抗が小さく、しかも化学的に安定であるようにし、内部抵抗の小さい安定性のある電気二重層コンデンサを提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、上記課題を解決するために、非電子伝導性かつイオン透過性の多孔質セパレータと、該多孔質セパレータの少なくとも一方の側に設けられる分極性電極とからなる構成体の両側に導電性集電電極を有する電気二重層コンデンサにおいて、上記構成体の少なくとも陽極側の集電電極と

分極性電極の間に導電性金属酸化物にドナー不純物を添加した導電性膜を有する電気二重層コンデンサを提供するものである。

この際、ドナー不純物がフッ素及びアンチモンの少なくとも一方であり、導電性金属酸化物に酸化錫(SnO_2)を用いる場合に、フッ素の含有量は1～80 at%が好ましく、アンチモンの含有量は0.1～5 at%が好ましい。

次に本発明を詳細に説明する。

本発明における電気二重層コンデンサにおいては、集電電極の内、少なくとも陽極側の集電電極と分極性電極の間に導電性金属酸化物にフッ素及びアンチモンの少なくとも一方を含有させた導電膜を有する。

この導電性金属酸化物としては、酸化ルテニウム(RuO_2)、酸化第二錫(SnO_2)、酸化インジウム(InO_2)あるいは酸化第二錫(SnO_2)と酸化インジウム(InO_2)の混合物でITOと呼ばれるもの、さらにこれらを適宜混合したものが挙げられる。

この導電性金属酸化物にフッ素及びアンチモン

の少なくとも一方が含有されるが、この方法としては、例えば酸化第二錫の場合、塩化錫(SnCl_4)とフッ化アンモニウム等の錫化合物とフッ素化合物の酸性液を加熱したアルミニウム、ステンレスチール等の金属材料に噴霧することにより膜を形成することが挙げられる。

このフッ素及びアンチモンの少なくとも一方を含有させる量は、フッ素の場合が、 $\text{F}/\text{Sn} + \text{F} = 1 \sim 83 \text{ at}\%$ 、アンチモンの場合が、 $\text{Sb}/\text{Sn} + \text{Sb} = 0.1 \sim 5 \text{ at}\%$ が好ましい。

このようにして得られる膜は導電膜となるが、この導電膜は集電電極、分極性電極のいずれか一方又は両方に形成できる。この導電膜を形成する場合でも、しない場合でも、集電電極としては、電解液に安定な金属箔、導電性ゴム、不浸透処理した可撓性グラファイト等が使用できる。

本発明の電気二重層コンデンサの分極性電極としては、活性炭、電解液等が含有されるが、活性炭としては、レゾール型フェノール樹脂、レゾール/ノボラック型フェノール樹脂、変性フェノー

ル樹脂、レーヨン、ポリアクリルニトリル、ビッチ系樹脂といった合成高分子材料からなる球状、無定形、繊維状等のものや、ヤシガラ、オガクズ、石炭といった天然高分子材料等から作られる活性炭も使用される。

また、電解液には、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン等のエステル類、アセトニトリル等のニトリル類、クロロホルム等のハロゲン化合物類、アセトン等のケトン類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ピリジン等のアミン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ブタノール等のアルコール類、ニトロメタン等のニトロ化合物類、ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物等の溶媒に $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 AlCl_4^- 、 CF_3SO_3^- 等のリチウム塩その他の金属塩、アルキルアンモニウム塩、アルキルホスホニウム塩、あるいはこれらの混合物等を溶解したものが挙げられるが、これに限定されるものではなく、酸、アルカリや塩類の水溶液の電解質液も使用できる。

また、分極性電極には、カーボンブラッグや黒

鉛等の導電性物質、アクリル系、ビニル系、セルローズ系、ポリアミド系、ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)系等のバインダー樹脂も併用できる。

また、本発明に用いられる多孔質セパレータは、その材質としてはセロハン、ポリプロピレンやポリエチレン等の高分子材料や天然繊維が挙げられる。

本発明の電気二重層コンデンサを製造するには、例えば上記バインダー樹脂を電解液に加熱溶解し、そのままあるいは冷却してゲル状(力を加えない限り流動、変形しない固形状態)にしてから活性炭、導電性物質を加えるか、樹脂、電解質液、活性炭、導電性物質を同時に加えて例えば三本ロール等で混練する方法により分極性電極を作成し、これを上記多孔質セパレータ、集電電極とともに従来の方法にしたがって所定の構造に組み立てる。また、ポリプロピレン等のプラスチックやゴム製ガスケットに活性炭等の分極性電極材料を充填し、これを電解質液に浸漬し、減圧含浸する。

これを2つ作り、多孔質セパレータの両側に重ねて配し、以下上記と同様に集電電極とともに所定の構造に組み立てる。このようにして基本セルができあがるが、これを封止容器に導電性接着剤で固定して収め、リード線を接続できるようにすると電気二重層コンデンサができあがる。

本発明における電気二重層コンデンサには、多孔質セパレータの両側に分極性電極を有し、それぞれの分極性電極に集電電極を有する構造のもののみならず、多孔質セパレータの片側に分極性電極を有し、この分極性電極と多孔質セパレータのそれぞれに集電電極を設けたものも含まれる。

(作用)

例えば酸化錫(SnO_2)は、ルチル型構造のn型半導体であり、酸素不足型の非量論組成(SnO_{2-x})をとる。この固有の酸素の欠陥は酸素(0)空孔あるいは結晶格子間の錫(Sn)と考えられ、これがイオン化して伝導電子を生じる。酸化錫(SnO_2)の比抵抗はおよそ $10^{-3} \Omega \text{cm}$ であるが、フッ素(F)による一部酸素の置換、あるいはアンチモン(Sb)による

一部錫(Sn)の置換などドナーとなる不純物の添加により比抵抗を減少し($\leq 10^{-4} \Omega \text{cm}$)、電解液等に対する化学的耐性を向上させることができる。

(実施例)

次に本発明の実施例を第1図ないし第3図に基づいて説明する。

実施例1

水1500gに塩化錫(SnCl_4)198.0gを溶解した後、さらにフッ化アンモニウム(NH_4F)136.3gを添加した。これに塩酸200mlを加えて、酸化錫(SnO_2)の母液とした。これは、F/Sn+F-83 at%になる。

次にステンレス板を350℃以上に加熱し、上記の酸化錫(SnO_2)の母液を噴霧して酸化錫(SnO_2)にフッ素を添加した導電性膜を形成する。この導電性膜を形成したステンレス板から第1図に示す外装ケース1、2($\phi 20 \text{mm}$ 、厚み1.8mm)を打ち抜き、その電解液に接する内面に導電性膜3、4を有する部材を作製する。

次にカーボンブラッグ、活性炭及びバインダー樹脂からなる混合物を三本ロールで混練して0.5

■厚さのシート状に成形し、これから直径13mmの分極性電極5、5'を打ち抜き成形する。これらを多孔性セパレータ(ポリプロピレン製厚さ0.05mm)6の両側に重ねたものを外装ケース1の中央に載置し、この外装ケースと分極性電極の間の空間に電解液(0.5モル過塩素酸テトラエチルアンモニウムのプロピレンカーボネート溶液)を注入し、それぞれの分極性電極に電解液を含浸させる。

そして、外装ケース1の内側周側にポリプロピレン製パッキン7を内装し、このパッキンで上記多孔性セパレータの周端部を外装ケース1の底部に挟んでから、外装ケース2を分極性電極5'に重ね、その周端部と外装ケース1の上端周端部とでこのパッキン7を挟んでカシメ、封口する。

このようにして得られた電気二重層コンデンサについて市販のLCRメータ(YHP 4274A)を用い、1kHz、10mA、室温における等価直列抵抗(初期内部抵抗)及び70℃で印加電圧を2.8Vとし、充放電を1000サイクル繰り返した後の等価直列抵抗の初期のものに対する増加率を求め、その結果を表に

様にして電気二重層コンデンサを作製し、実施例1と同様に測定した結果表に示す。

実施例 5

実施例4において、塩化アンチモン(SbCl_3)3.6gにした以外は同様にして電気二重層コンデンサを作製し、実施例1と同様に測定した結果を表に示す。なお、 $\text{Sb}/\text{Sn} + \text{Sb} = 2 \text{ atm} \%$ になる。

実施例 6

実施例4において、塩化アンチモン(SbCl_3)0.2gにした以外は同様にして電気二重層コンデンサを作製し、実施例1と同様に測定した結果を表に示す。なお、 $\text{Sb}/\text{Sn} + \text{Sb} = 0.1 \text{ atm} \%$ になる。

実施例 7

水1500gに塩化錫(SnCl_4)198.0gを溶解した後、さらにフッ化アンモニウム(NH_4F)18.7gと塩化アンチモン(SbCl_3)9.2gを添加した。これに塩酸200mlを加えて、酸化錫(SnO_2)の母液とした。これは、 $\text{Sb} + \text{F}/\text{Sn} + \text{Sb} + \text{F} = 41.8 \text{ atm} \%$ になる。

以下この母液を用いた以外は実施例1と同様にして第3図に示すように外装ケース2'を作製し

示す。

実施例2

実施例1において、フッ化アンモニウム(NH_4F)を18.7gにした以外は同様にして電気二重層コンデンサを作製し、実施例1と同様に測定した結果を表に示す。なお、 $\text{F}/\text{Sn} + \text{F} = 40 \text{ atm} \%$ である。

実施例3

実施例1において、フッ化アンモニウム(NH_4F)を0.3gにした以外は同様にして電気二重層コンデンサを作製し、実施例1と同様に測定した結果を表に示す。なお、 $\text{F}/\text{Sn} + \text{F} = 1 \text{ atm} \%$ である。

実施例 4

水1500gに塩化錫(SnCl_4)198.0gを溶解した後、さらに塩化アンチモン(SbCl_3)9.2gを添加した。これに塩酸200mlを加えて、酸化錫(SnO_2)の母液とした。これは、 $\text{Sb}/\text{Sn} + \text{Sb} = 5 \text{ atm} \%$ になる。

以下この母液を用い、第2図のように分極性電極5、5'に接触する部分に導電膜3'、4'を形成した集電電極1'、2'を使用した以外は実施例1と同

、外装ケース1'には白金板を用いて以下実施例1と同様にして電気二重層コンデンサを作製し、実施例1と同様に測定した結果を表に示す。

比較例

実施例1において、フッ化アンモニウムを使用しなかった以外は同様にして作製した酸化錫(SnO_2)母液を用いた以外は同様にして電気二重層コンデンサを作製し、実施例1と同様に測定した結果を表に示す。

| 実施例 | 初期の内部抵抗 (Ω) | 内部抵抗増加率 (%) |
|-----|-------------------------|----------------|
| 1 | 5.7 | 2 |
| 2 | 5.8 | 5 |
| 3 | 6.1 | 5 |
| 4 | 5.8 | 3 |
| 5 | 6.2 | 5 |
| 6 | 6.4 | 6 |
| 7 | 5.6 | 3 |
| 比較例 | 7.5 | 20 |

以上の結果より、実施例のものはいずれも内部抵抗が小さく、その増加率を極めて低いのに対し、比較例のものは内部抵抗、その増加率のいずれも高く、特に後者は著しく高い。これは、実施例のものが電気伝導性が良く、分極性電極との接触抵抗が小さいとともに、化学的に安定であることを示すものであり、信頼性の高い電気二重コンデンサを提供することができる。

(発明の効果)

本発明によれば、集電電極と分極性電極の間に導電性酸化膜にドナー不純物、例えばフッ素及びアンチモンの少なくとも一方を添加させた導電性膜を設けたので、その電気伝導性が良く、接触抵抗が小さくなることにより電気二重コンデンサの内部抵抗を小さくできる。また、この導電性膜は化学的に安定であるので電気二重コンデンサの内部抵抗の増加率も小さく、したがって動作の安定なコンデンサ、すなわち信頼性の高いコンデンサを提供することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例の電気二重層コンデンサの断面図、第2図は他の実施例の電気二重層コンデンサの断面図、第3図はさらに他の実施例の電気二重層コンデンサの断面図、第4図は従来の一般的な電気二重層コンデンサの断面図である。

図中、1、2、1'、2'は外装ケース、3、4は導電性膜、5、5'は分極性電極、6は多孔性セパレータ、7はパッキンである。

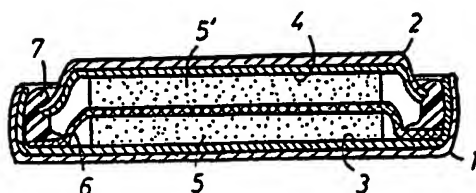
昭和63年03月08日

特許出願人 太陽誘電株式会社

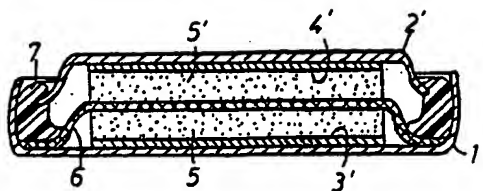
代理人 弁理士 佐野 忠



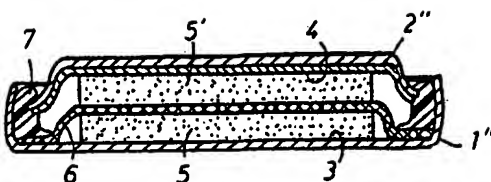
第1図



第2図



第3図



第4図

